

LXIX *. 1,8-Diaza-6-(2',4',6'-tri-t-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en, ein ungewöhnliches chelatisierendes Phosphaalken

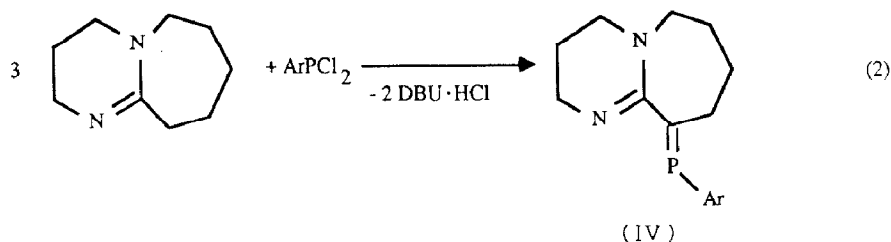
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Str. 1 D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)
(Eingegangen den 11. Mai 1988)

The base DBU, which acts as an educt in the condensation of aniline with dichloro-2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-phosphane, reacts with chlorophosphane to give 1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanylidene)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene, which in turn forms the stable chelate complexes with the metal carbonyls of Fe, Mo and Cr.

Die zur Kondensation von Anilin mit Dichlor-2,4,6-tri-*t*-butylphenylphosphan eingesetzte Hilfsbase DBU ist gegenüber dem Chlorphosphan nicht inert. Es reagiert damit zum 1,8-Diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanylidene)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en, das mit Metallcarbonylen von Fe, Mo und Cr Chelatkomplexe liefert.

$$\begin{array}{ccc} \text{ArPCl}_2 + \text{RNH}_2 & \xrightarrow[\text{-DBU} \cdot 2\text{HCl}]{+\text{DBU}} [\text{ArP=NR}] & \xrightarrow{\times 2} (\text{ARPNR})_2 \\ \text{(I)} \quad \quad \text{(II)} & & \text{(III)} \end{array} \quad (1)$$

0022-328X/88/\$03.50 © 1988 Elsevier Sequoia S.A.

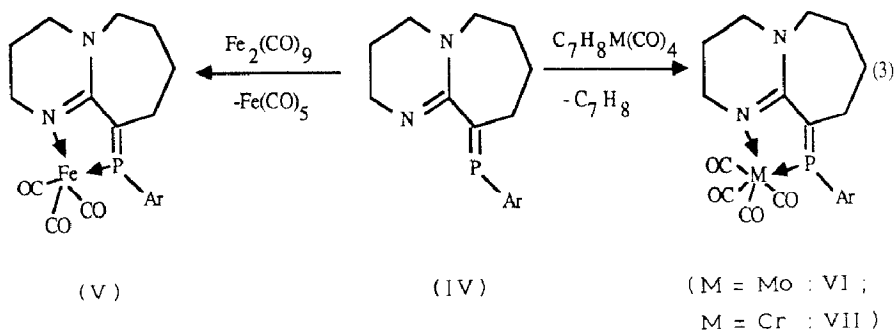


Zur vollständigen Umsetzung des Dichlorphosphans sind hierbei 3 Äquivalente der Base erforderlich. Wie Kontrollversuche zeigten, führt die Reaktion in Abwesenheit von Anilin zum gleichen Endprodukt.

Der Strukturvorschlag basiert auf einer korrekten Elementaranalyse, spektroskopischen Befunden und dem komplexchemischen Verhalten des Phosphaalkens. Für die Substitution der Methylenprotonen an C-Atom 6 durch den doppelt gebundenen Phosphor spricht das Verschwinden der zuvor tieffeldverschobenen isolierten Protonensignale. Die NMR-Signale des Phosphor- und Kohlenstoffatoms in Position 6 (P: $\delta = 252$ ppm; C: $\delta = 182.2$ ppm) mit einer P-Kopplung von 35.7 Hz beweisen das Vorliegen der exocyclischen PC-Doppelbindung. Ferner weist eine starke IR-Absorption bei 1590 cm^{-1} auf eine intakte N-C=N-Einheit hin, die typischerweise im Bereich von 1650 cm^{-1} anzusiedeln ist.

Die von der Norm abweichende Reaktivität des DBU-Moleküls gegenüber dem Dichlorphosphan ist wohl in der konjugierten N-C=N-Einheit zu sehen, deren starke Basizität sich aus der Delokalisierung der nach Protonierung entstandenen Ladung erklärt [2]. Die Azomethingruppe lockert die Methylenprotonen in Ringposition 6, so daß diese unter HCl-Eliminierung zur Kondensation mit dem Dichlorphosphan in der Lage sind.

Auf Grund der durch die Ringstruktur festgelegten *cis*-Anordnung der CN- und PC-Doppelbindung ist das Molekül in 1,4-Stellung zur Komplexbildung von Übergangsmetallfragmenten geeignet. Ähnlich wie bei dem von Mathey [3] beschriebenen 2-Pyridil-phosphorin konnte eine Chelatisierung über die einsamen Elektronenpaare am P- und N-Atom realisiert werden. Durch Umsetzung mit Dieisenenneacarbonyl bzw. mit den Norbornadienkomplexen [4] des Chroms und Molybdäns wurden die Koordinationsverbindungen V, VI und VII in glatter Reaktion erhalten. Die Komplexbildung zeigte sich in einem vom Metallatom abhängigen



Tieffeldsprung der ^{31}P -NMR-Signale um ca. 30–80 ppm; außerdem wurde die von der Gruppentheorie geforderte Anzahl von Carbonylbanden im IR-Spektrum gefunden [5,6]. In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen sind die hochaufgelösten Massenspektren und korrekte Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Inertbedingungen durchgeführt. NMR-Spektren: ^{31}P : Varian FT 80A, 32.203 MHz; ^1H : Bruker AC 200 50.3 MHz. IR-Spektren: Perkin–Elmer, Typ 457; Massenspektren: Kratos MS 50 mit on-line Datenverarbeitung DS 50.

*1,8-Diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (IV)*

3.46 g Aryldichlorphosphan (I) (10 mmol) werden in 60 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 4.79 g DBU (31.5 mmol) tropfenweise versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 60 ml Hexan aufgeschlämmt. Nach Filtration und zweimaligem Auswaschen werden die vereinigten Filtrate eingeeengt und das zurückbleibende Rohprodukt zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. IV kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent Acetonitril aus.

Ausbeute 1.66 g gelbe quaderförmige Kristalle, Schmp.: 150–153°C, ^{31}P -NMR (C_6D_6) 251.7 ppm. ^1H -NMR: 1.2–2.1 (m, 8H, DBU-H), 1.30 (s, 3H, CH_3CN), 1.34 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.53 (s, 9H, *o*-*t*-Bu), 3.0–3.7 (m, 6H, DBU-H), 7.44 ppm (d, 2H, $J(\text{PH})$ 2 Hz, Ar-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 1.0 (s, CH_3CN), 22.69 (d, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz, C(4) DBU), 24.32 (d, $J(\text{PC})$ 5.3 Hz, C(5) DBU), 26.27 (s, C(3) DBU), 31.35 (s, *p*-*t*-Bu CCH_3), 33.18 (s, *o*-*t*-Bu CCH_3), 33.53 (s, *o*-*t*-Bu CCH_3), 33.62 (s, C(10) DBU), 34.85 (s, *p*-*t*-Bu CCH_3), 38.05 (s, *o*-*t*-Bu CCH_3), 45.82 (s, C(11) DBU), 47.25 (d, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz, C(9) DBU), 49.94 (s, C(2) DBU), 119.4 (CH_3CN), 121.5 (s, C(3) und C(5) Ar), 17.0 (d, $J(\text{PC})$ 61 Hz, C(1) Ar), 149.5 (s, C(4) Ar), 153.6 (s, C(2) und C(6) Ar), 161.5 (d, $J(\text{PC})$ 23.9 Hz, $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 182.2 ppm (d, $J(\text{PC})$ 35.7 Hz, $\text{P}=\text{C}$). HRMS: M^+ : $m/e = 426.3142$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{P}$ ber.: 426.3154). IR-Spektrum (KBr): 1586 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$). Elementaranalyse: gef.: C, 74.62; H, 10.09. $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (467.68), ber.: C, 74.48; H, 9.91%.

*Tricarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-eisen(0) (V)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und 0.4 g Dieisenennea-carbonyl (1.1 mmol) eingetragen. Nach 5 h Rühren bei RT wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ether umkristallisiert (–78°C). Ausbeute: 0.23 g kirschrote Kristalle (40%); Schmp.: 200–205°C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 278.9 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 0.89–2 (br.m, 8H, DBU-H), 1.2 (s, 9H, *p*-*t*-Bu), 1.66 (s, 9H, *o*-*t*-Bu), 1.67 (s, 9H, *o*-*t*-Bu), 2.49 (m, 2H, DBU-H); 2.69 (br.m, 2H, DBU-H), 3.88 (m, 2H, DBU-H), 7.65 ppm (d, 2H, $J(\text{PH})$ 3 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : $m/e = 566.2359$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{PFe}$ ber.: 566.2362). IR (KBr): 2000, 1920, 1912 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.61; H, 7.62; P, 5.47. ber.: C, 63.61; H, 7.65; P, 5.47%.

*Tetraacarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenylphosphanyliden)-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-molybdän(0) (VI)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und 0.33 g Norbornadien-tetraacarbonylmolybdän(0) (1.1 mmol) eingetragen. Nach Rühren über Nacht wird durch eine 5 cm dicke Silicagelschicht filtriert, die Lösung auf 3 ml eingeeengt und auf 4°C

abgekühlt. Innerhalb weniger Stunden fallen schwarzrote Nadeln aus, die abfiltriert, mit Toluol sowie Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0.25 g (40%), Zers. T. > 200 °C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 306.6 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.0–1.9 (m, 8H, DBU-H), 1.27 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.66 ppm (br.s, 18H, *o*-t-Bu), 2.4 (m, 4H, DBU-H), 3.6 (m, 2H, DBU-H), 7.57 ppm (d, 2H, *J*(PH) 2.4 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : m/e = 636.2091 ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_3\text{PMo}$ ber.: 636.2005). IR (KBr): 2008, 1915, 1895, 1858 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.76; H, 6.79; P, 4.87%. ber.: C, 58.67; H, 6.83; P, 4.88%.

*Tetracarbonyl-[1,8-diaza-6-(2',4',6'-tri-*t*-butylphenyl)phosphanyliden]-bicyclo-[5.4.0]-undec-7-en]-chrom(0) (VII)*

0.46 g IV (1 mmol) werden in 15 ml Toluol gelöst und mit 0.3 g Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) (1.2 mmol), wie vorstehend beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 0.35 g (60%); Zers. T. > 213 °C. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 333.2 ppm. ^1H -NMR (C_6D_6): 0.9–2.07 (m, 8H, DBU-H), 1.3 (s, 9H, *p*-t-Bu), 1.7 (br.s, 18H, *o*-t-Bu), 2.4 (m, 4H, DBU-H), 3.6 (m, 2H, DBU-H), 7.6 ppm (d, 2H, *J*(PH) 2.6 Hz, Ar-H). HRMS: M^+ : m/e = 590.2367 ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4\text{PCr}$ ber.: 590.2355). IR (KBr): 2006, 1936, 1900, 1832 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 62.79; H, 7.33; P, 5.29; ber.: C, 63.04; H, 7.34; P, 5.24%.

Literatur

- 1 M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota und N. Inamoto, Chem. Lett., (1985) 237.
- 2 N. Ono, T. Yamada, T. Saito, K. Tanaka und A. Kaji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2401.
- 3 A. Breque, C.C. Santini, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, Inorg. Chem., 23 (1984) 3463.
- 4 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 5 F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorg. Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 738 ff.
- 6 F.A. Cotton, Chemical Application of Group Theorie, 2. Aufl. Wiley, New York, 1971.
- 7 LXVIII. Mitteilung dieser Reihe: R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn und N. Siabalis, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 299.